

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-253751

(43) 公開日 平成4年(1992)9月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L	25/04	L D W	9166-4 J	
	27/06	L E R	9166-4 J	
		L F B	9166-4 J	
	51/06	L L E	7142-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-35577	(71) 出願人	000003034 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)2月5日	(72) 発明者	津田 隆 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内
		(72) 発明者	東 貴四郎 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内

(54) 【発明の名称】 軟質塩化ビニル樹脂用の耐摩耗性改質剤

(57) 【要約】

【目的】 軟質塩化ビニル樹脂の耐摩耗性を向上させる添加剤を提供する。

【構成】 ポリメタクリル酸メチル型マクロモノマー、スチレンおよびその他のビニル単量体を共重合して得られるグラフト共重合体であって、前記マクロモノマー単位 3～50 重量%、スチレン単量体単位 50～97 重量% および他のラジカル重合性単量体単位 0～30 重量% の構成であるグラフト共重合体 (A)、およびポリスチレンまたはスチレン単量体単位を主成分とするスチレン系重合体 (B) からなる軟質塩化ビニル樹脂用の耐摩耗性改質剤。

【効果】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 全構成単位の合計量を基準として、

(a) メタクリル酸メチル単量体単位を主成分とする重合体の片末端にラジカル重合性基を有する、数平均分子量が2,000～20,000のマクロモノマー単位が3～50重量%、(b) スチレン単量体単位が50～97重量%、および(c) その他のビニル単量体単位が0～30重量%であるグラフト共重合体(A)、ならびにスチレン単量体単位を主成分とするスチレン系重合体(B)からなる軟質塩化ビニル樹脂用の耐摩耗性改質剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、軟質塩化ビニル樹脂用の耐摩耗性改質剤に関するものである。本発明の改質剤が添加された軟質塩化ビニル樹脂組成物は、硬度の耐摩耗性を有しており、シート、フィルム、レザー、ホース、電線被覆材および日用雑貨品などに好適に使用される。

【0002】

【従来の技術】ポリ塩化ビニル系樹脂は、ナイロン、ポリエステルまたはポリエチレンなどと同様に、汎用プラスチックとして各種の用途に用いられており、硬質塩化ビニル樹脂と軟質塩化ビニル樹脂とに大きく分類される。

【0003】軟質塩化ビニル樹脂は、ポリ塩化ビニルに例えばDOP（ジオクチルテレフタレート）などの低分子量の可塑剤、又は脂肪族ポリエステルなどの高分子可塑剤が配合された樹脂であり、その主な用途としては、各種シート材料、フィルム、ホース、電線被覆材などがある。

【0004】最近、軟質塩化ビニル樹脂の上記用途、特に電線被覆材の分野において、従来より、一層耐摩耗性に優れる軟質塩化ビニル樹脂に対する要求が高まっている。軟質塩化ビニル樹脂に関して、耐摩耗性を改良する方法としては、ポリウレタンなどの耐摩耗性に優れる樹脂を配合する方法が知られているが、十分な耐摩耗性を得るには高耐摩耗性樹脂を多量に使用する必要があるため、その結果経済性が低下し、望ましい他の物性が失われるという問題があった。

【0005】本発明者らは上記課題を解決する耐摩耗性改質剤として、メタクリル酸メチル-スチレン系グラフト共重合体を提案し先に特許出願したが、比較的高価なグラフト共重合体を使用するため軟質塩化ビニル樹脂の経済性をやや損ねるという問題が残っていた。

【0006】

【本発明が解決しようとする問題点】本発明は、軟質塩化ビニル樹脂の経済性および機械的性質などの特性を損なうことなく、耐摩耗性を改良し得る改質剤を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決する為の手段】本発明者らは、上記課題を解決する方法につき鋭意検討した結果、特定の化学構造を有するグラフト共重合体およびスチレン系重合体の混合物が、軟質塩化ビニル樹脂の機械的特性を維持したまま耐摩耗性を著しく向上させることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、全構成単位の合計量を基準として、(a) メタクリル酸メチル単量体単位を主成分とする重合体の片末端にラジカル重合性基を有する、数平均分子量が2,000～20,000のマクロモノマー単位が3～50重量%、(b) スチレン単量体単位が50～97重量%、および(c) その他のビニル単量体単位が0～30重量%であるグラフト共重合体(A)、ならびにスチレン単量体単位を主成分とするスチレン系重合体(B)からなる軟質塩化ビニル樹脂用の耐摩耗性改質剤である。

【0009】以下、本発明について更に詳しく説明する。

【0010】〔グラフト共重合体〕本発明におけるグラフト共重合体は、(a) メタクリル酸メチル単量体単位（以下MMA単量体単位という）を主成分とする重合体の片末端にラジカル重合性基を有する、数平均分子量が2,000～20,000のマクロモノマー、(b) スチレンおよび所望により(c) その他のビニル単量体をラジカル重合して得られるグラフト共重合体である。

【0011】本発明におけるマクロモノマーは、前記のとおりメタクリル酸メチル重合体単位を主成分とする重合体の片末端にラジカル重合性基の付いた、数平均分子量が2,000～20,000であるマクロモノマーである。

【0012】マクロモノマーの数平均分子量が2,000未満であると、得られるグラフト共重合体における枝成分の分子鎖長が短すぎ、ポリ塩化ビニルへのアンカー効果が不十分であり、一方20,000を超えるとスチレンとの共重合性に劣り、未反応のマクロモノマーが残存し易く、高純度のグラフト共重合体を得られ難い。

【0013】なお、本発明における数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCという）によって測定されるポリスチレン換算の数平均分子量である。

【0014】本発明において使用するマクロモノマーにおけるMMA単量体単位の量は、マクロモノマーの重合体骨格を形成する単量体単位の合計量を基準にして80重量%以上であることが好ましい。MMA単量体単位の含有量が80重量%未満であると、得られるグラフト共重合体の枝成分のポリ塩化ビニルへの相溶性が劣る。

【0015】マクロモノマーのラジカル重合性基としては、(メタ)アクリロイル基、スチリル基、アリル基、ビニルエーテル基等が挙げられ、(メタ)アクリロイル基、スチリル基が好ましく、(メタ)アクリロイル基が

特に好ましい。

【0016】上記マクロモノマーは、アニオンリビング重合法、グリープトランスファー重合法もしくはインモータル重合法などのリビング重合法、または以下に概略を示すラジカル重合法によって合成できる。不純物の影響を受けにくく工業的に容易に製造できるという理由からラジカル重合法が好ましい。

【0017】ラジカル重合法によるポリメタクリル酸メチル型マクロモノマーの製造法について説明すると、エポキシ基と反応性の官能基、例えばカルボキシル基等とメルカプト基を併せ有するメルカプタン化合物を連鎖移動剤として使用して、メタクリル酸メチルをラジカル重合し、分子の片末端にカルボキシル基を有するポリメタクリル酸メチルを得、次いで分子中にエポキシ基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物を付加反応させることにより、マクロモノマーを得ることができる。

【0018】本発明において、上記マクロモノマーおよびスチレンと共重合させることができるその他のビニル単量体としては、芳香環置換スチレン類、 α -メチルスチレン、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類、酢酸ビニル等のビニルエステル類、 n -ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、 N -置換マレイミド類等が挙げられる。

【0019】上記重合性成分を共重合して得られるグラフト共重合体の構成は、グラフト共重合体の全構成単位の合計量を基準にして、前記マクロモノマー単位3~50重量%、スチレン単量体単位50~97重量%およびその他のビニル単量体単位0~30重量%であり、より好ましくは、マクロモノマー単位5~40重量%、スチレン単量体単位60~95重量%およびその他のビニル単量体単位0~20重量%である。

【0020】マクロモノマーの量が3重量%未満であると、グラフト共重合体への枝成分の導入量が少なすぎ、ポリ塩化ビニルへの相溶性に劣り、一方50重量%を超えると、グラフト共重合体の合成時にゲル化が起こり易い。マクロモノマーおよびスチレン以外のビニル単量体の量が30重量%を超えると、軟質塩化ビニル樹脂の耐摩耗性を向上させることができない。

【0021】グラフト共重合体は、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合または分散重合などの重合形態を採用し、ラジカル重合法で製造できる。好ましい重合形態である懸濁重合を採用する場合の概略を説明すると、ポリビニルアルコールなどの懸濁剤を溶解させた蒸留水を攪拌・加熱しておき、その中に、マクロモノマー、スチレン、その他のビニル単量体および重合開始剤の混合液を加え、反応温度50~90℃で3~15時間程度重合させ、重合終了後、濾過・水洗・乾燥すること

によりグラフト共重合体の粉末を得ることができる。

【0022】〔スチレン系重合体〕スチレン系重合体は、スチレン単量体単位を主成分とする重合体であり、具体的には、スチレンの単独重合体、スチレンと他のビニル単量体の共重合体、あるいは後記するエラストマーと、スチレンまたはスチレンを主体とする単量体混合物によって形成される重合体とからなるグラフト共重合体などが挙げられる。本発明において、スチレン系重合体におけるスチレン以外の単量体単位の量は、全単量体単位の合計量を基準にして30重量%以下であることが好ましい。

【0023】スチレンと共に使用できるビニル単量体としては（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド等の N -置換マレイド、酢酸ビニル等の脂肪族ビニルエステル、芳香族ビニルエステル、 α -メチルスチレン等の α 置換スチレンおよび p -アルキルスチレン等の芳香環置換スチレン誘導体等が挙げられる。

【0024】エラストマーとしては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体等のジエン系ゴム、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンモノマ三元共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体および塩素化ポリエチレン等のポリオレフィン系ゴム、アクリル系ゴム並びにウレタン系ゴムが挙げられる。

【0025】〔軟質塩化ビニル樹脂〕本発明の改質剤を用いて有効な軟質塩化ビニル樹脂としては、ポリ塩化ビニル100重量部当たり、可塑剤が20~200重量部配合された軟質塩化ビニル樹脂が好ましく、更に好ましくは可塑剤が30~100重量部配合された軟質塩化ビニル樹脂であり、該軟質塩化ビニル樹脂には、通常軟質塩化ビニル樹脂に使用される安定剤すなわちステアリン酸鉛、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類、バリウム-亜鉛系安定剤、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫系安定剤などが単独あるいは併用して添加されていても良く、またそれ以外に、加工助剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料および炭酸カルシウム等の無機充填剤が適量添加されていてもよい。

【0026】可塑剤としては、ジオクチルフタレートまたはジブチルフタレートなどのフタル酸エステル類、トリメリット酸トリアルキルエステル類、およびアジピン酸ジアルキルエステル類などの低分子量可塑剤、ならびに各種の脂肪族ポリエステルおよび熱可塑性ポリウレタンなどの高分子可塑剤が挙げられる。

【0027】ポリ塩化ビニルの平均重合度としては、800~1,500が好ましい。ポリ塩化ビニルの平均重合

度が800未満であると機械的強度が不足し、1,500を超えると成形性が劣る。

【0028】上記ポリ塩化ビニルは、懸濁重合、溶液重合、塊状重合または乳化重合などによって、塩化ビニルを単独重合するか、または以下に示す共重合単量体を30重量%以下の割合で塩化ビニル単量体と併用して共重合することにより得ることができる。好ましい重合方法は懸濁重合であり、例えば部分ケン化ポリビニルアルコールなどの懸濁剤、アゾ化合物または有機過氧化物などの重合開始剤、さらに所望によりメルカプタン化合物などの連鎖移動剤を使用して、水媒体中で重合温度30～70℃で重合すればよい。

【0029】上記共重合単量体としてはエチレン、プロピレン等のオレフィン類、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類、酢酸ビニル等のビニルエステル類、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸2-エチルヘキシル等のメタクリル酸エステル類等が挙げられる。

【0030】〔改質剤の配合〕本発明の耐摩耗性改質剤はすでに説明したグラフト共重合体とスチレン系重合体から構成され、両者の重量比率は、両者の合計量に対するグラフト共重合体重量割合で5～70重量%が好ましく、10～50重量%がさらに好ましい。改質剤中のグラフト共重合体の重量割合が5%未満では軟質塩化ビニル樹脂の機械的強度が不十分であり、70重量%を超えると軟質塩化ビニル樹脂の経済性を損ねるため好ましくない。

【0031】軟質塩化ビニル樹脂に対する本発明の改質剤の好ましい配合割合は、軟質塩化ビニル樹脂におけるポリ塩化ビニルと可塑剤の合計量100重量部当たり、改質剤3～30重量部であり、さらに好ましくは改質剤*

塩化ビニル樹脂（東亜合成化学工業（株）製TS-1100）	100部
ジオクチルフタレート	50部
炭酸カルシウム	25部
エポキシ化大豆油	5部
Ba-Zn系液状安定剤	1部

【0037】実施例1～4及び比較例1～3
参考例2で製造した軟質ポリ塩化ビニルコンパウンドに、参考例1で製造したグラフトポリマーおよび市販のポリスチレン樹脂を、表に示す比率で2軸スクリュウ押出機（ベント式同方向回転、直径29mm L/D=25）を用いて樹脂温度165℃で熔融ブレンドし、ペレット状の樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を引張試験およびスクレイプ試験によって評価した。試験方法は次に示したとおりである。

【0038】引張り試験
樹脂組成物を小型プレス機にて、180℃で5分間プレ

*10～25重量部である。

【0032】軟質塩化ビニル樹脂への改質剤の配合は、例えばバンバリーミキサー、ロールまたは押出機などの混練り機を使用して、120～200℃で熔融混練りすることによってなされる。

【0033】

【実施例】以下に参考例、実施例及び比較例を挙げ本発明を更に具体的に説明する。なお各例に記載の部は重量部である。

10 【0034】参考例1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート及温度計を取りつけたガラスフラスコに、蒸留水400部、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製ポバール420）の5%水溶液4部、燐酸カルシウム懸濁液（日本科学工業（株）製スーパータイト10）10部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（花王（株）製エマール2F）0.2部を仕込んだ。末端メタクリレート型のポリメチルメタクリレートマクロモノマー（東亜合成化学工業（株）製マクロモノマーAA-6）25部、アゾビスイソブチロニトリル1.5部をスチレンモノマー75部に溶解した溶液を滴下ロートに入れた。フラスコを加熱・攪拌・昇温して内液の温度を75℃に設定した後、滴下ロートよりモノマー混合物を1分間かけて滴下した。75℃で7時間保ち重合を完結させた。反応後濾過・水洗・脱水・乾燥して固形上のスチレン-メタクリル酸メチルグラフトポリマー90部を得た。得られたグラフト共重合体の数平均分子量は、GPCによるスチレン換算で、40,000であった。

20 【0035】参考例2

以下に示す配合物をヘンシェルミキサーで混合し、軟質ポリ塩化ビニルコンパウンドを得た。

30 【0036】

スチレン	100部
スチレンモノマー	100部
スチレン-メタクリル酸メチルグラフトポリマー	100部
スチレン-メタクリル酸メチルグラフトポリマー	100部
スチレン-メタクリル酸メチルグラフトポリマー	100部
スチレン-メタクリル酸メチルグラフトポリマー	100部
スチレン-メタクリル酸メチルグラフトポリマー	100部
スチレン-メタクリル酸メチルグラフトポリマー	100部
スチレン-メタクリル酸メチルグラフトポリマー	100部
スチレン-メタクリル酸メチルグラフトポリマー	100部

スし、100×100×1mmのシートを作成した。このシートからダンベル型試験片に打ち抜いて、JIS K 7113に準じ引張り速度200mm/分で試験した。

40 【0039】スクレイプ試験

上と同様の方法で厚さ1mmのシートを作成した。このシートを図1に示した試験装置に、刃と直角になるように取り付け、荷重1Kg 刃幅2mm ストローク50mm 毎分25回の速度で刃を往復運動させ、シートに穴があくまでの往復回数で評価した。

【0040】

【表1】

実 施 例	1	2	3	4
ブレンド比率 (重量%)				
軟質PVC (参考例2)	85	85	85	85
グラフトポリマー (参考例1)	1.5	3	5	7.5
PSt	13.5	12	10	7.5
引張強度 (Kg/cm ²)	117	147	145	133
破断伸び (%)	160	263	281	244
耐摩耗性 (耐久回数)	1171	1327	1157	1214

比 較 例	1	2	3
ブレンド比率 (重量%)			
軟質PVC (参考例2)	100	85	85
グラフトポリマー (参考例1)	—	—	15
PSt	—	15	—
引張強度 (Kg/cm ²)	162	100	134
破断伸び (%)	291	150	238
耐摩耗性 (耐久回数)	91	670	1230

【0041】

【発明の効果】表1に示された結果から明らかなとおり、本発明の耐摩耗性改質剤を添加した実施例によれば、軟質塩化ビニル樹脂製シートの耐摩耗性が向上しており、しかも機械的強度が殆ど低下していない。改質効果は、ポリスチレンを含まないグラフト共重合体単独添加の場合と比較して同等ないしはそれ以上である。高価なグラフト共重合体の使用量が少なくすむため、経済効果が大きく工業的に意義深いものと思われる。

【0042】

【図面の簡単な説明】

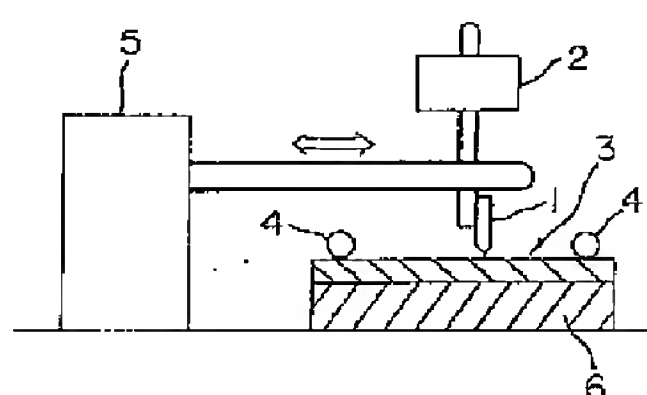
図1は、スクレープ試験装置の概念図であり、刃部1

は、その先端が試料3の表面を擦りながら水平方向に往復運動する。また図2は、図1における刃部1の先端拡大図である。

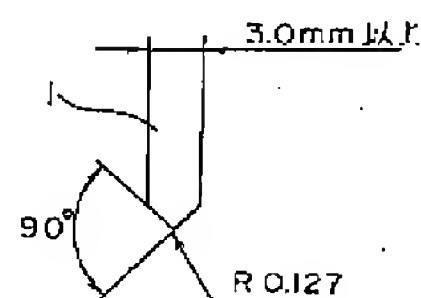
【0043】なお図中の番号は、それぞれ次のものを示す。

- 30
- 1 刃部
 - 2 荷重
 - 3 試料シート
 - 4 支持具
 - 5 駆動装置
 - 6 支持台

【図1】



【図2】



PAT-NO: JP404253751A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04253751 A

TITLE: ABRASION RESISTANCE
MODIFIER FOR FLEXIBLE
VINYL CHLORIDE RESIN

PUBN-DATE: September 9, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
------	---------

TSUDA, TAKASHI	
----------------	--

AZUMA, TAKASHIRO	
------------------	--

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
------	---------

TOAGOSEI CHEM IND CO LTD	N/A
--------------------------	-----

APPL-NO: JP03035577

APPL-DATE: February 5, 1991

INT-CL (IPC): C08L025/04 , C08L027/06 , C08L027/06 ,
C08L051/06

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an additive which can improve the

abrasion resistance of a flexible vinyl chloride resin.

CONSTITUTION: An abrasion resistance modifier for a flexible vinyl chloride resin comprising a graft copolymer obtained by copolymerizing polymethyl methacrylate macromonomer with styrene and another vinyl monomer and comprising 3-50wt.% units of said macromonomer, 50-97wt.% units of said styrene monomer and 0-30wt.% units of said another radical-polymerizable monomer and polystyrene or a styrene polymer mainly consisting of styrene monomer units.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio